

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-135737

(P2000-135737A)

(43) 公開日 平成12年5月16日 (2000.5.16)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
B 2 9 C 61/06		B 2 9 C 61/06	4 F 0 7 1
C 0 8 J 5/18	C F D	C 0 8 J 5/18	C F D 4 F 2 1 0
G 0 9 F 3/04		G 0 9 F 3/04	C
// B 2 9 C 55/02		B 2 9 C 55/02	
B 2 9 K 67:00			

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-312600

(22) 出願日 平成10年11月2日 (1998.11.2)

(71) 出願人 000003160

東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72) 発明者 多保田 規

愛知県犬山市大字木津字前畑344番地 東  
洋紡績株式会社犬山工場内

(72) 発明者 伊藤 秀樹

愛知県犬山市大字木津字前畑344番地 東  
洋紡績株式会社犬山工場内

(74) 代理人 100078282

弁理士 山本 秀策

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱収縮性ポリエステル系フィルム

(57) 【要約】 熱収縮性ポリエステル系フィルムに関し、特にラベル用

途に好適な熱収縮性ポリエステル系フィルムに関する。【課題】 フルボトルのラベル用、特にガラス製フルボ  
トルのラベル用の熱収縮性ポリエステル系フィルムであ

って、収縮によるシワ、収縮斑、歪みの発生が極めて少  
ない熱収縮性ポリエステル系フィルムを提供すること。【解決手段】 熱収縮性ポリエステル系フィルムであっ

て、該ポリエステル系フィルムの温湯収縮率が、主収縮  
方向において、処理温度70℃・処理時間5秒で10～  
50％であり、85℃・5秒で75％以上であり、主収  
縮方向と直交する方向において、85℃・5秒で10％  
以下であることを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フ  
ィルム。

【発明の詳細な説明】【0001】【発明の属する技術分野】

テル系フィルムに関し、特にラベル用途に好適な熱収縮性ポリエステル系フィルムに関する。さらに詳しくは、フルボトルのラベル用、特にガラス製フルボトルのラベル用であって、熱収縮によるシワ、収縮斑、歪みの発生が極めて少ない熱収縮性ポリエステル系フィルムに関する。

【0002】【従来の技術】熱収縮性フィルム、特にボトルラベル用の熱収縮性フィルムとしては、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン等からなるフィルムが主として用いられている。しかし、ポリ塩化ビニルについては、近年、廃棄時に焼却する際の塩素系ガス発生が問題となり、ポリエチレンについては、印刷が困難である等の問題がある。さらに、PETボトルの回収リサイクルにあたっては、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン等のPET以外の樹脂のラベルは分別する必要がある。このため、これらの問題の無いポリエステル系の熱収縮性フィルムが注目を集めている。

【0003】また、近年、ガラス瓶用として破損及びボトルの装飾性を目的に、熱収縮性ポリエステル系フィルムが使用されるケースが増加している。その中で特に、衛生性及び安全性の面から、ガラス瓶全体にラベルを貼り付けて使用するフルボトルラベルとして使用する場合がある。

【0004】しかし、ガラス瓶のフルボトルラベルを使用する場合、ガラス瓶形状が複雑でかつ多くの種類があるため、従来のポリエステル系熱収縮性フィルムでは収縮仕上りで問題が生ずる場合がある。特に飲料瓶で、飲み口部分が細く胴部との瓶径の差が大きいもののフルボトルラベルの場合では、従来のポリエステル系熱収縮

性フィルムは瓶の口部に収縮不足などが起こる。このようなフルボトルラベルに使用の熱収縮性フィルムは、高収縮率などの収縮性能が必要である。さらに、飲料用ボトルの場合、生産性向上のために、ラベル装着、収縮を飲料充填ライン中で行う場合が増えている。充填ラインは高速であるため、ラベルの装着、収縮が高速になり、収縮時間が短時間になる方向にある。したがって、熱収縮フィルムには高速装着に耐えるフィルム腰、及び短時間で高収縮率となる収縮性能が必要である。【０００５】このように高速装着の場合、これまでのポリエステル系熱収縮性フィルムでは性能が不十分であった。【０００６】【発明が解決しようとする課題】を解決するものであり、その目的とするところは、フルボトルのラベル用、特にガラス製フルボトルのラベル用の熱収縮性ポリエステル系フィルムであって、収縮によるシワ、収縮斑、歪みの発生が極めて少ない熱収縮性ポリエステル系フィルムを提供することである。【０００７】【課題の解決手段】エステル系フィルムは、フィルムの温湯収縮率が、主収縮方向において、処理温度 70℃・処理時間 5 秒で 10～50％であり、85℃・5 秒で 75％以上であり、主収縮方向と直交する方向において、85℃・5 秒で 10％以下であることを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルムであり、そのことにより上記課題が解決される。【０００８】【発明の効果】的に説明する。【０００９】本発明で使用するポリエステルを構成成分とするジカルボン酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、オルトフタル酸等の芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸、および脂環式ジカルボン酸等が挙げられる。【００１０】脂肪族ジカルボン酸（アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸等）を含有させる場合、含有率は 3 モル％未満であることが好ましい。これらの脂肪族ジカルボン酸を 3 モル％以上含有するポリエステルを使用して得た熱収縮性ポリエステル系フィルムでは、高速装着時のフィルム腰が不十分である。【００１１】また、トリメリット酸、ピロメリット酸及びこれらの無水物等）を含有させないことが好ましい。これらの多価カルボン酸を含有するポリエステルを使用して得た熱収縮性ポリエステル系フィルムでは、必要な高収縮率を達成しにくくなる。【００１２】本発明で使用するポリエステルを構成成分とするジオール成分としては、エチレングリコール、プロパン

ジオール、ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ヘキサジオール等の脂肪族ジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール等の脂環式ジオール、芳香族ジオール等が挙げられる。【0013】本発明の熱収縮性ポリエステルに用いるポリエステルは炭素数3~6個を有するジオール（例えばプロパンジオール、ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ヘキサジオール等）のうち1種以上を含有させて、ガラス転移点（ $T_g$ ）を60~75℃に調整したポリエステルが好ましい。【0014】また、ポリエステル系フィルムとするためには、ネオペンチルグリコールをジオール成分の1種として用いることが好ましい。【0015】炭素数8個以上のジオール（例えばオクタンジオール等）、又は3価以上の多価アルコール（例えば、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、グリセリン、ジグリセリン等）は、含有させないことが好ましい。これらのジオール、又は多価アルコールを含有するポリエステルを使用して得た熱収縮性ポリエステル系フィルムでは、必要な高収縮率を達成しにくくなる。【0016】ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコールはできるだけ含有させないことが好ましい。特にジエチレングリコールは、ポリエステル重合時の副生成成分のため、存在しやすいが、本発明で使用するポリエステルでは、ジエチレングリコールの含有率が4モル%未満であることが好ましい。【0017】なお、本発明の酸成分、ジオール成分の含有率は、2種以上のポリエステルを混合して使用する場合、ポリエステル全体の酸成分、ジオール成分に対する含有率である。混合後にエステル交換がなされているかどうかにはわからない。さらに、熱収縮性フィルムの易滑性を向上させるために、例えば、二酸化チタン、微粒子状シリカ、カオリン、炭酸カルシウムなどの無機滑剤、また例えば、長鎖脂肪酸エステルなどの有機滑剤を含有させるのも好ましい。また、必要に応じて、安定剤、着色剤、酸化防止剤、消泡剤、静電防止剤、紫外線吸収剤等の添加剤を含有させてもよい。【0018】上記ポリオールにより重合して製造され得る。例えば、ジカルボン酸とジオールとを直接反応させる直接エステル化法、ジカルボン酸ジメチルエステルとジオールとを反応させるエステル交換法などを用いて、ポリエステルが得られる。重合は、回分式および連続式のいずれの方法で行われてもよい。【0019】本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、温水中で無荷重状態で処理して収縮前後の長さから、熱収縮率＝（収縮前の長さ－収縮後の長さ）／収

縮前の長さ）×100（%）の式で算出したフィルムの温湯収縮率が、主収縮方向において、処理温度70℃・処理時間5秒で10~50%であり、好ましくは10~30%であり、85℃・5秒で75%以上であり、好ましくは75~95%であり、主収縮方向と直交する方向において、85℃・5秒で10%以下であり、好ましくは8%以下であり、より好ましくは6%以下である。【0020】10%未満の場合は、低温収縮性が不足し、収縮温度を高くする必要があるが好ましくない。一方、50%を超える場合は、熱収縮によるラベルの飛び上がりが発生し好ましくない。【0021】85℃・5秒の収縮率は好ましくは75%以上であり、75%未満の場合は、瓶の口部の収縮が不十分になり好ましくない。一方、95%を超える場合は加熱収縮後もさらに収縮する力があるため、ラベルが飛び上がりやすくなる。【0022】本発明の熱収縮性ポリエステルは、90℃での収縮応力が1.0kg/mm<sup>2</sup>以上であることが好ましい。さらに好ましくは、1.0kg/mm<sup>2</sup>以上、3.0kg/mm<sup>2</sup>未満である。収縮応力が1.0kg/mm<sup>2</sup>未満の場合、収縮速度が遅すぎて、瓶の口部で収縮不足になる可能性がある。3.0kg/mm<sup>2</sup>を越えると、フィルム中に含有される滑剤周辺にボイドを生じ、フィルムの透明性が悪化する可能性がある。【0023】また、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、フィルムから作製したラベルの圧縮強度が300g以上であることが好ましい。さらに好ましくは400g以上である。圧縮強度はフィルムの厚みにより影響を受けるが、高速装着機械適性上、300g以上であることが必要であり、300g未満の場合、ラベル装着不良の問題を生ずる可能性がある。【0024】本発明の熱収縮性の厚みは、特に限定するものではないが、ラベル用熱収縮性フィルムとして10~200μmが好ましく、20~100μmがさらに好ましい。【0025】次に本発明の熱収縮性フィルムの製造法について、具体例を説明するが、この製造法に限定されるものではない。【0026】本発明に用いるポリオール、パドルドライヤー等の乾燥機、または真空乾燥機を用いて乾燥し、200~300℃の温度で溶融しフィルム状に押し出す。押し出しに際してはTダイ法、チューブラー法等、既存の任意の方法を採用して構わない。押し出し後、急冷して未延伸フィルムを得る。【0027】5℃以上、 $T_g + 15℃$ 未満の温度で、横方向に3.0

倍以上、好ましくは3.5倍以上延伸する。【0028】次に、

で熱処理して、熱収縮性ポリエステル系フィルムを得る。【0029】延伸の方法は、テンターでの横1軸延伸のみでなく、付加的に縦方向に延伸し2軸延伸することも可能である。このような2軸延伸は、逐次2軸延伸法、同時2軸延伸法のいずれの方法によってもよく、さらに必要に応じて、縦方向または横方向に再延伸を行ってもよい。【0030】なお、本発明の目的を達成するには、主収縮方向としては横方向が実用的であるので、以上では、主収縮方向が横方向である場合の製膜法の例を示したが、主収縮方向を縦方向とする場合も、上記方法における延伸方向を90度変えるほかは、上記方法の操作に準じて製膜することができる。【0031】本発明では、ポリエーテル延伸フィルムを、 $T_g - 5^\circ\text{C}$ 以上、 $T_g + 15^\circ\text{C}$ 未満の温度で延伸することが好ましい。【0032】 $T_g - 5^\circ\text{C}$ 未満たフィルムを多色印刷加工する際、多色の重ね合せで図発明の構成要件である熱収縮率を得にくいばかりでなく、得られたフィルムの透明性が悪化するため好ましくない。【0033】又、 $T_g + 15^\circ\text{C}$ 以上の温度で延伸した場合、得られたフィルムは高速装着時のフィルム腰が不十分であり、かつフィルムの厚みむらが著しく損なわれるため好ましくない。【0034】本発明の熱収縮性ポリエステル間処理して熱収縮させた後、フィルムの縦および横方向は、フィルムの厚みから、厚み分布＝（最大厚み－最小厚み）／平均厚み）×100（％）の式で算出されたフィルムの厚み分布が6％以下であることが好ましい。さらに好ましくは、5％以下である。【0035】厚み分布が6％以下のフィルムは、例えば収縮仕上り性評価時に実施する3色印刷で、色の重ね合せが容易であるのに対し、6％を越えたフィルムは色の重ね合せの点で好ましくない。【0036】熱収縮性ポリエステル布を均一化させるためには、テンターを用いて横方向に延伸する際、延伸工程に先立って実施される予備加熱工程では、熱伝達係数が $0.0013 \text{ カロリー}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{C}$ 以下となるよう低風速で所定のフィルム温度になるまで加熱を行うことが好ましい。【0037】また、延伸工程の熱伝達係数は $0.0009 \text{ カロリー}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{C}$ 以上、好ましくは $0.0011 \sim 0.0017 \text{ カロリー}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{C}$ の条件がよい。【0038】予備加熱工程の熱伝達係数が $0.0009 \text{ カロリー}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{C}$ 未満の場合、厚み分布が均一になりにくく、得られ柄のずれが起こり好ましくない。【0039】【実施例】以下、説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、これらである。【0040】本発明のフィルム（1）熱収縮率フィルムを $10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$ の温度 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ の温水中において、無荷重状態で所定時間の寸法を測定し、下記（1）式に従いそれぞれ熱収縮率を求めた。該熱収縮率の大きい方向を主収縮方向とした。【0042】

熱収縮率＝（収縮前の長さ－収縮後の長さ）／収縮前の長さ×100（％）（1）

【0043】（2）収縮仕上り性熱収縮性フィルムに、あらかじめ $0.8 \text{ mm}$ 、長さ $196 \text{ mm}$ のラベルを作製した。該ラベルの草・金・白色のインキで3色印刷した。【0044】Fuji アルを折りかえした底面が四角形の筒体を作製し、該筒体式：SH-1500-L）を用い、通過時間2.5秒、ゾーン温度 $80^\circ\text{C}$ で、 $334 \text{ ml}$ のガラス瓶（高さ $190 \text{ cm}$ 、中央部直径 $6.9 \text{ cm}$ ）（アサヒビール（株）のスタイニースーパードライに使用されているボトル）を用いてテストした（測定数＝20）。【0045】評価は目視で行った。【0046】シワ、飛び上り、収縮不足の何れも未発生した。【0047】（3）収縮仕上り性熱収縮性フィルムに、あらかじめ $0.8 \text{ mm}$ 、長さ $196 \text{ mm}$ のラベルを作製した。該ラベルの草・金・白色のインキで3色印刷した。【0048】東洋精機（株）製V10-C）を用いて、圧縮モードでクロスヘッドスピード $200 \text{ mm}/\text{分}$ での圧縮強度（g）の最大値を測定した（試料数＝5）。【0049】（4） $T_g$ （ガラス転移点）を用いて、未延伸フィルム $10 \text{ mg}$ を、 $-40^\circ\text{C}$ から $120^\circ\text{C}$ まで、昇温速度 $20^\circ\text{C}/\text{分}$ で昇温し、得られた吸熱曲線より求めた。吸熱曲線の変曲点の前後に接線を引き、その交点を $T_g$ （ガラス転移点）とした。【0050】を用いて、縦方向 $5 \text{ cm}$ 、横方向 $50 \text{ cm}$ のサンプルの

の基準に従って評価した。【0051】

$$\text{厚み分布} = ((\text{最大厚み} - \text{最小厚み}) / \text{平均厚み}) \times 100 (\%) \quad (3)$$

→ 〇6%より大きく10%未押出し、チルロールで急冷して未延伸フィルムを得た。) 収縮応力

この未延伸フィルムのT<sub>g</sub>は71℃であった。【0059】該未延伸した方法と同様にして、厚み50μmの熱収縮性ポリエステルフィルムを得た。【0060】(実施例4) ポリエステルAとポリエスチルB85重量%を混合したポリエスチルを、280℃で熔融しTダイから押し出し、チルロールで急冷して未延伸フィルムを得た。この未延伸フィルムのT<sub>g</sub>

は72℃であった。【0061】該未延伸フィルムを、フィルム温度72℃になるまで予備加熱した後、テンターで横方向に80℃で4.47倍延伸した。次いで79℃で10秒間熱処理しながら1.1倍さらに延伸し、厚み50μmの熱収

縮性ポリエステルフィルムを得た。【0062】（実施例5）ポリ  
ポリエステルB75重量%、ポリエステルD10重量%  
を混合したポリエステルの、280℃で溶融しTダイか  
ら押出し、チルロールで急冷して未延伸フィルムを得

た。この未延伸フィルムのT<sub>g</sub>は71℃であった。【0063】 記した方法と同様にして、厚み50μmの熱収縮性ポリエ

エステルフィルムを得た。【0064】（比較例1）延伸温度を86℃とし、実施例1に記載した方法と同様にして、厚み50μmの熱収縮性ポリエステルフィルムを得た。【0065】（比較例2）延伸温度を86℃とし、実施例1に記載した方法と同様にして、厚み50μmの熱収縮性ポリエステルフィルムを得た。

は実施例 1 に記載した方法と同様にして、製膜した。フィルムはテンター出口で全巾にわたって自化していた。【0066】

ポリエステルB 50重量%、ポリエステルC 10重量%  
を混合したポリエステルの、280℃で熔融しTダイか  
ら押し出し、チルロールで急冷して未延伸フィルムを得

た。この未延伸フィルムの $T_g$ は $69^{\circ}\text{C}$ であった。【0067】 $100^{\circ}\text{C}$ になるまで予備加熱した後、テンターで横方向に $77^{\circ}\text{C}$ で4.47倍延伸した。次いで $77^{\circ}\text{C}$ で10秒間熱処理

理しながら1.1倍さらに延伸し、厚み50 $\mu$ mの熱収縮性ポリエステルフィルムを得た。【0068】(比較例4)ポリ

ポリエステルB 60重量%、ポリエステルC 25重量%  
を混合したポリエステルの280℃で熔融しTダイから  
押出し、チルロールで急冷して未延伸フィルムを得た。

この未延伸フィルムのT<sub>g</sub>は62℃であった。【0069】該未延伸フィルムを100℃になるまで予備加熱した後、テンターで横方向に70

℃で4.47倍延伸した。次いで73℃で10秒間熱処理しながら1.1倍さらに延伸し、厚み50 $\mu$ mの熱収縮性ポリエステルフィルムを得た。【0070】(比較例5)た以外は実施例1に記載した方法と同様にして、厚み50 $\mu$ mの熱収縮性ポリエステルフィルムを得た。【0071】フィルムの評価結果を表1に示す。表1から明らかなように、実施例1～5で得られたフィルムはいずれも収縮仕上り性が良好であった。また、厚み分布も良好であっ

た。本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは高品質で実用性が高く、特に収縮ラベル用として好適である。【0072】ムは厚み分布が劣る。また比較例3、4及び5で得られた熱収縮性フィルムは、収縮によってシワ、収縮不足が発生し、いずれも収縮仕上り性が劣る。このように比較例で得られた熱収縮性ポリエステル系フィルムはいずれも品質が劣り、実用性が低いものであった。【0073】【表1】

	原料系(重量%)				製膜条件		熱収縮率(%), 5秒			収縮応力 (kg/mm <sup>2</sup> )	厚み分布	圧縮強度 (g)	収縮 仕上り性
	ポリエステルA	ポリエステルB	ポリエステルC	ポリエステルD	延伸温度 (℃)	延伸倍率 (倍)	横方向		縦方向				
							70℃	85℃					
実施例 1	15	75	10	0	78	5.1	20.0	77.0	-1.0	1.9	○	500	○
実施例 2	10	80	10	0	77	5.1	22.0	78.0	-1.5	1.5	○	480	○
実施例 3	15	80	5	0	78	5.1	18.0	78.0	-1.5	2.0	○	500	○
実施例 4	15	85	0	0	80	5.1	15.0	78.5	-2.0	2.2	○	550	○
実施例 5	15	75	0	10	78	5.1	25.0	78.5	0	2.1	○	510	○
比較例 1	15	75	10	0	86	5.1	19.0	75.0	-1.5	0.9	×	320	○
比較例 2	15	75	10	0	65	5.1	—	—	—	—	—	—	—
比較例 3	40	50	10	0	77	5.1	20.0	70.0	1.0	1.2	○	520	×
比較例 4	15	60	25	0	70	5.1	51.0	72.0	10.5	0.8	△	290	×
比較例 5	15	75	10	0	78	4.0	17.0	74.0	8.0	1.1	○	450	×

【0074】【発明の効果】本発明によれば、フルボトルのラは、フルボトルラベルとして使用する場合、熱収縮によるシワ、収縮斑、歪み及び収縮不足の発生が極めて少ない性ポリエステル系フィルムが得られる。【0075】本発明のい良好な仕上がり性が可能であり、フルボトルラベル用途として極めて有用である。

フロン]